

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

1C971 U.S. PRO
10/073693
02/11/02



Re: Application of: JooHyeon PARK, et al.

Serial No.: To Be Assigned

International
Application No.: 2001-29352

International
Filing Date: May 28, 2001

For: **POLYMER FOR CHEMICALLY AMPLIFIED
RESIST AND CHEMICALLY AMPLIFIED
RESIST COMPOSITION CONTAINING THE
SAME**

#3
D.G.
3-26-02

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

February 11, 2002

LETTER RE: PRIORITY

SIR:

Applicants hereby claim priority from Korean Patent Application No. 2001-29352, filed May 28, 2001.

Respectfully submitted,

DAVIDSON, DAVIDSON & KAPPEL, LLC

By: _____

Morey B. Wildes
Reg. No. 36, 968

DAVIDSON, DAVIDSON & KAPPEL, LLC
485 Seventh Avenue, 14th Floor
New York, NY 10018
(212) 736-1940

Jc971 U.S. PTO
10/073693
02/11/02



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 29352 호
Application Number PATENT-2001-0029352

출원 날짜 : 2001년 05월 28일
Date of Application MAY 28, 2001

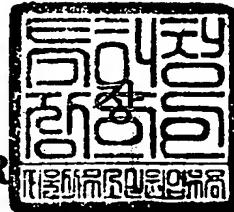
출원인 : 금호석유화학 주식회사
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2001 년 10 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.05.28
【발명의 명칭】	화학증폭형 레지스트용 종합체 및 이를 함유한 화학증폭형 레지스트 조성을
【발명의 영문명칭】	Polymer for resist and formulation material using the same
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김능균
【대리인코드】	9-1998-000109-0
【포괄위임등록번호】	1999-043126-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박주현
【성명의 영문표기】	PARK,Joo Hyeon
【주민등록번호】	630709-1930610
【우편번호】	330-090
【주소】	충청남도 천안시 쌍용동 월봉일성아파트 506동 1001호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서동철
【성명의 영문표기】	SEO,Dong Chul
【주민등록번호】	650522-1474513
【우편번호】	330-090
【주소】	충청남도 천안시 쌍용동 월봉태영아파트 102동 1201호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이종범
 【성명의 영문표기】 LEE, Jong Bum
 【주민등록번호】 660129-1253629
 【우편번호】 336-120
 【주소】 충청남도 아산시 특산동 부영아파트 108동 606호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 전현표
 【성명의 영문표기】 JEON, Hyun Pyo
 【주민등록번호】 720625-1347852
 【우편번호】 330-260
 【주소】 충청남도 천안시 신방동 현대향촌아파트 306동 204호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김성주
 【성명의 영문표기】 KIM, Seong Ju
 【주민등록번호】 511105-1481017
 【우편번호】 305-345
 【주소】 대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 505호
 【국적】 KR

【심사청구】

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김능균 (인)

【수수료】

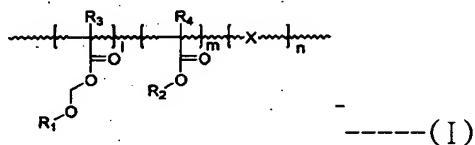
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	0	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	8	항	365,000 원
【합계】	394,000 원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】

【요약】

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 신규한 중합체와 여기에 산발생제, 그리고 약간의 첨가제 및 용제를 첨가하여 이루어진 화학증폭형 레지스트 조성물에 관한 것이다.

【화학식 1】



상기 식에서, R_1 은 탄소수 1~30인 알킬기이고, R_2 는 수소원자 또는 탄소수 1~30인 알킬기이며, R_3 와 R_4 는 서로 독립적인 것으로서 수소원자 또는 메틸기이고, X는 비닐 에테르 유도체 또는 스티렌 유도체이며, l, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 l은 0.05~0.9이며, m은 0.1~0.7이고, n은 0~0.7이다.

이와같은 중합체를 포함하는 레지스트 조성물은 KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저로 대표되는 원 자외선에 감응하는 화학증폭형 레지스트로서, 기판에 대한 의존성이 적고 접착성이 우수하며, 본 파장 영역에서 투명성이 우수하고, 드라이 에칭내성이 우수하며, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있으며, 또한 중합체 내에 포화 지방족환을 최대한 포함시킴으로써 에칭내성을 강화시킬 수 있으며, 알콕시알킬 아크릴레이트 단량체를 도입하여 패턴 가장자리가 불균일(edge roughness)하게 되는 단점을 해결할 수 있다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

화학증폭형 레지스트용 중합체 및 이를 함유한 화학증폭형 레지스트 조성물
{Polymer for resist and formulation material using the same}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 접착력을 강화시킨 중합체 및 이를 함유하는 레지스트 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저 등 의 원자외선, 신크로트론 방사선 등의 X-선 및 전자선(e-beam) 등의 하전입자선과 같은 각종 방사선을 사용하여 미세 가공에 유용한 레지스트를 조제하는데 사용할 수도 있는 신규 중합체 및 이를 함유하는 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 최근 반도체 소자의 고집적화에 따라 초-LSI 등의 제조에 있어서도 0.13 미크론 이하의 초 미세 패턴이 요구되고 있으며, 이에 따라 노광 파장도 종래에 사용하던 g-선이나 i-선 영역에서 더욱 단파장화 되어 원자외선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, X-선 및 전자빔을 이용한 리소그라피에 대한 연구가 주목받고 있다. 특히 차세대 0.13 미크론 이하의 패턴을 요구하는 리소그라피에서 가장 주목을 받는 광원은 ArF 엑시머 레이저이다.
- <3> 이와 같은 레지스트 조성물은 산 민감성 관능기를 갖는 성분(이하 '중합체'라 함)과 방사선 조사에 의해 산을 발생시키는 성분(이하 '산발생제'라 함), 그리고

용제로 구성되어 있으며, 경우에 따라서는 용해액제제 및 염기성 첨가제 등을 사용할 수도 있다.

- <4> 레지스트의 주원료로 사용되는 중합체의 경우, 노광 파장에서 광의 흡수를 최소한으로 하여야 한다.
- <5> 한편, 종전에 사용하던 KrF 엑시머 레이저에 사용하는 화학증폭형 레지스트의 경우에는 폐놀계 중합체를 주원료로 한 것이 대부분인데, 이는 중합체 중의 방향족 환으로 인하여 ArF 엑시머 레이저에서는 광 흡수가 매우 많은 단점이 있다. 광의 흡수가 많을 경우 패턴의 수직성이 떨어질 뿐만 아니라 해상도 역시 떨어지는 단점이 있다.
- <6> 이와 같은 단점을 해소하기 위해, ArF 엑시머 레이저용 레지스트에 사용하는 중합체는 불포화 탄화수소(unsaturated hydrocarbon) 및 방향족 관능기를 포함하지 않는 수지를 개발해 왔다. ArF 엑시머 레이저에 흡수가 상대적으로 적은 중합체를 예로 들면, 아크릴레이트 중합체, 올레핀 중합체, 그리고 말레이 언하이드라이드-시클로올레핀 중합체(Maleic anhydride-Olefin) 등을 들 수 있다.
- <7> 아크릴레이트 중합체로는 SPIE(

1996, 2724, 334)에 발표된 얼리사이클릭 (alicyclic) 관능기가 포함된 중합체를 들 수 있으며, 말레이 언하이드라이드-시클로올레핀 중합체로는 SPIE(1996, , 355)에 발표된 중합체를 들 수 있다. 아크릴레이트 중합체의 경우 ArF 엑시머 레이저 영역에서 광의 흡수는 적지만 에칭내성(etching resistance)이 떨어진다는 단점을 지니고 있다. 말레이 언하이드라이드-시클로올레핀 중합체는 에칭내성은 아크릴레이트 중합체보다 우수하지만 ArF 엑시머 레이저 영역에서 광의 흡수가 많아 패턴의 수직성이 떨어진다는 단점이 있다. 또한 말레이 언하이드라이드 단량체는 수분에 의한 가수분해 반응으로 레지스트를 조제하여 보관할 때 보관 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.

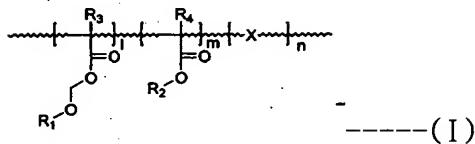
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 본 발명의 목적은 KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저로 대표되는 원 자외선에 감응하는 화학증폭형 레지스트 조성에 적용시 기판에 대한 의존성이 적고 접착성이 우수하며, 상기 파장 영역에서 투명성이 우수하고, 드라이 에칭내성이 우수하며, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 레지스트 패턴을 형성하는데 필요한 중합체를 제공하는 데 있다.
- <9> 또한, 본 발명은 이와같은 중합체를 함유하는 레지스트 조성물을 제공하는 데도 그 목적이 있다.
- <10> 그리고, 본 발명은 중합체 내에 포화 지방족환을 최대한 포함시킴으로써 에칭내성을 강화시키는데 그 목적이 있다.

<11> 이와같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 신규한 중합체는 다음 화학식 1로 표시되는 것임을 그 특징으로 한다.

<12> 화학식 1

<13>



<14> 상기 식에서, R_1 은 탄소수 1~30인 알킬기이고, R_2 는 수소원자 또는 탄소수 1~30인 알킬기이며, R_3 와 R_4 는 서로 독립적인 것으로서 수소원자 또는 메틸기이고, X는 비닐 에테르 유도체 또는 스티렌 유도체이며, l, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 l은 0.05~0.9이며, m은 0.1~0.7이고, n은 0~0.7이다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

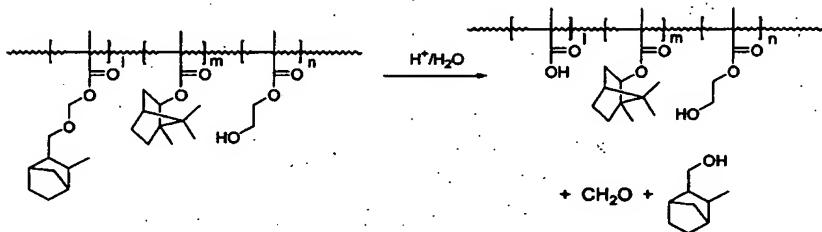
<16> 중합체

<17> 종래 폴리아크릴레이트계 레지스트를 이용하여 패터닝을 할 경우에는 패턴 가장자리가 불균일(edge roughness)하게 되는 단점이 있었다. 본 발명에서는 같은 단점을 해결하기 위해 알콕시알킬 아크릴레이트 단량체를 도입한다. 이 단량체는 산에 의해 탈보호화 반응을 거치면서 알킬 알콜 화합물, 포름알데히드, 그리고 카르복실산 화합물로 분해된다. 이때 발생한 알킬 알콜 화합물이 패턴내

부에서 용매 또는 가소제 역할을 하기 때문에 패턴의 가장자리 부근이 균일하게 형성되는 장점이 있다.

<18> 알콕시알킬 아크릴레이트 단량체의 반응을 살펴보면 다음 반응식 1과 같다.

<19> 【반응식 1】



<20> 한편, 종래의 아크릴레이트 중합체는 낮은 유리전이온도(T_g)와 열등한 예칭 내성 등과 같은 단점때문에 아직 반도체 소자 가공에 사용하기를 꺼려하고 있다. 말레이ic 언하이드라이드-시클로올레핀 중합체의 경우에는 높은 흡광도에 따른 패턴의 수직성 저하 및 해상도 감소로 인하여 아크릴레이트 중합체와 같이 반도체 소자 가공에 사용되지 않고 있다.

<21> 본 발명은 이러한 단점을 보완하기 위하여, 중합체 내에 얼리사이클릭 관능기가 포함된 아크릴레이트 단량체를 도입하여 아크릴레이트가 갖는 낮은 유리전이 온도와 예칭내성을 높였다. 측쇄 부분의 얼리사이클릭 관능기는 예칭내성을 높일 뿐만 아니라 산-민감성(acid-labile) 관능기도 포함하고 있다.

<22> 경우에 따라서는 비닐 에테르, 그리고 스티렌 유도체를 추가하여 중합체를 합성할 수도 있다. 또한 본 발명에서 얻어진 중합체는 그 자체가 알카리 수용액에 대하여 일반적으로는 불용성 내지 난용성이지만, 경우에 따라서는 가용성일

수도 있다. 또한 본 중합체는 측쇄 부분에 산-민감성(acid-labile) 관능기를 가지지만 경우에 따라서는 관능기를 가지지 않을 수도 있다.

<23> 특히, 바람직한 화학식 1로 표시되는 중합체는 반복단위 1로 표시된 단량체가 5% 이상인 것이다.

<24> 중합체 내의 단량체의 종류 및 함량 변화에 따라 그 용해성은 증가하거나 감소할 수 있다. 일반적으로 소수성기가 증가할수록 알카리 수용액에 대한 용해성은 떨어진다. 이와 같이 단량체의 종류 및 함량을 조절하여 얻어진 중합체를 사용한 레지스트에서 기판 접착성, 기판 무의존성, 감도 및 해상도가 우수한 레지스트 조성을 얻을 수 있다.

<25> 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 다원 공중합체는 블록 공중합체, 랜덤 공중합체 또는 그래프트 공중합체일 수도 있다.

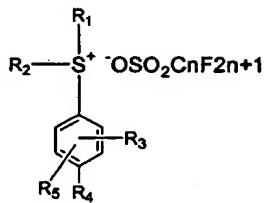
<26> 화학식 1로 표시되는 중합체의 중합방법은 통상적인 방법에 의해 할 수 있으나 라디칼 중합이 바람직하다. 라디칼 중합시 중합 개시제로는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일 퍼옥시드(BPO), 라우릴 퍼옥시드, 아조비스이소카프로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴, 그리고 tert-부틸 히드로 퍼옥시드 등과 같이 일반 라디칼 중합개시제로 사용하는 것이면 특별한 제한은 없다. 중합 반응은 괴상중합, 용액중합, 혼탁중합, 괴상-혼탁중합, 유화중합 등의 방법으로 시행할 수 있으며, 중합용매로는 벤젠, 틀루엔, 크실렌, 할로겐화 벤젠, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 에스테르류, 에테르류, 락톤류, 케톤류 및 아미드류 중에서 1종 이상을 선택하여 사용한다.

- <27> 상기 화학식 1로 표시되는 중합체의 중합시 온도는 촉매의 종류에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 그리고, 중합체의 분자량 분포는 중합개시제의 사용량과 반응시간을 변경하여 적절히 조절할 수 있다. 중합이 완료된 후 반응 혼합물에 남아있는 미반응 단량체 및 부생성물들은 용매에 의한 침전법으로 제거하는 것이 바람직하다.
- <28> 상기 화학식 1로 표시되는 중합체의 겔퍼미션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (이하 'M_w'하 함)은 통상 2,000-1,000,000이고, 포토레지스트로서의 감소, 현상성, 도포성, 그리고 내열성 등을 고려하면 3,000-50,000이 바람직하다. 중합체의 분자량 분포는 1.0-5.0이 바람직하며, 특히 바람직하게는 1.0-3.0이다.
- <29> 이같은 중합체를 레지스트 조성물에 포함시에 그 함량은 3중량% 이상인 것 이 바람직하다.

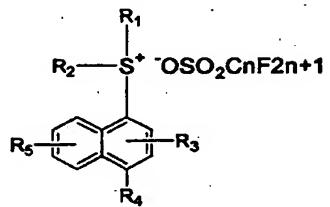
<30> 산발생제

- <31> 본 발명의 레지스트 조성물에 포함되는 산발생제는 오니움염계인 요도니움 염(iodonium salts), 술포니움염(sulfonium salts), 포스포니움염, 디아조니움 염, 피리디니움염, 그리고 이미드류 등이 있고, 이들 염 중에서도 다음 화학식 2 또는 3으로 표시되는 술포니움염이 특히 우수하다.

<32> 【화학식 2】



<33> 【화학식 3】



<34> 상기 식들에서, R₁과 R₂는 각각 독립적인 것으로서 알킬기, 아릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기, 또는 아릴기이고, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적인 것으로서 수소원자, 알킬기, 할로겐기, 알콕시기, 아릴기, 사이오펜옥시기(thiophenoxy), 사이오알콕시기(thioalkoxy), 또는 알콕시카르보닐메톡시기(alkoxycarbonylmethoxy)이며, n은 1~8의 정수이다.

<35> 상기의 산발생제는 전체 레지스트 조성 중 고체성분 100중량부에 대해 0.1 중량부에서 30중량부를 사용하고, 바람직하게는 0.3중량부에서 10중량부로 사용하는 것이 좋다. 상기의 산발생제는 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<36> 기타

<37> 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서, 필요에 따라서는 산에 의해 분해되어 현상액에 대해 용해를 촉진시켜주는 화합물을 사용할 수도 있다. 산에 의해 분해

되어 현상액에 대해 용해를 촉진시켜 주는 화합물로서는 tert-부틸 에스테르 또 는 알콕시알칸닐 에스테르와 같이 산에 의해 쉽게 분해될 수 있는 작용기를 갖는 얼리사이클릭(alicyclic) 유도체를 들 수 있다. 레지스트 조제시 그 사용량은 레지스트 조성 중 총 고체 성분 100중량부에 대해 2중량부에서 60중량부이고, 바람직하게는 5중량부에서 40중량부이다.

<38> 본 발명의 레지스트 조성물은 필요에 따라 첨가제를 사용할 수 있다. 이러한 첨가제로는 계면활성제, 할레이션 방지제, 접착 보조제, 보존 안정제, 소포제 등을 들 수 있다.

<39> 또한 노광후 발생된 산의 확산을 막아주기 위해 염기성 화합물을 사용할 수도 있다. 염기성 화합물은 사용량이 증가할수록 감도가 떨어지는 단점이 있기 때문에 염기도에 따라 적절히 사용하여야 한다. 염기성 화합물의 첨가량은 레지스트 조성 중 총 고체성분에 대해 0.01 중량부에서 5 중량부로 사용하는 것이 적절하다.

<40> 본 발명에서의 레지스트 조성물이 균일하고 평坦한 도포막을 얻기 위해서는 적당한 증발속도와 점성을 가진 용매에 용해시켜 사용한다. 이러한 물성을 가진 용매로는 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르, 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 메틸 이소프로필 케톤, 시클로헥사논, 메틸 2-히드록시프로피오네이트, 에틸 2-히드록시프로피오네이트, 2-헵타논, 에틸 락테이트, 감마-부티로락톤 등을 들 수 있으며, 경우에 따

라서는 이들 중에서 선택된 단독 또는 2종 이상의 혼합 용매를 사용한다. 용매의 사용량은 용매의 물성 즉, 휘발성, 점도 등에 따라 적당량 사용하여 웨이퍼상에 균일하게 형성될 수 있도록 조절한다.

<41> 본 발명의 조성물은 용액의 형태로 제조하여 웨이퍼 기판상에 도포하고 건조하는 것에 의해 레지스트 도막을 형성한다. 이때 기판상에 도포하는 방법으로는 레지스트 용액을 제조하여 여과한 후, 이 용액을 회전도포, 홀림도포 또는 롤도포 등의 방법으로 기판상에 도포할 수 있다.

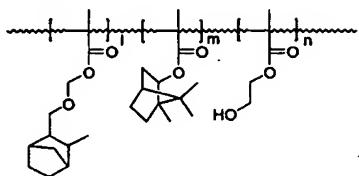
<42> 이와 같은 방법에 의해 도포시킨 레지스트 막은 미세패턴을 형성하기 위하여 부분적으로 방사선을 조사해야 한다. 이때 사용하는 방사선은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 자외선인 I-선, 원자외선인 KrF 액시머 레이저, ArF 액시머 레이저, X-선, 하전 입자선인 전자선 등으로 산발생제의 종류에 따라서 선택적으로 사용될 수 있다.

<43> 이와같은 레지스트 조성물로 패턴을 형성한 후 현상시 사용할 수 있는 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메탄규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 트리에틸아민, 테트라메틸암모니움 히드록시드, 테트라에틸암모니움 히드록시드 등을 함유하는 수용액에서 선택된 것을 들 수 있다. 특히 이들 중 테트라메틸암모니움 히드록시드가 바람직하다. 필요에 따라서는 계면활성제, 수용성 알콜류 등을 첨가제로 사용할 수도 있다.

<44> 이하, 본 발명을 하기 합성예 및 실시예로서 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명이 이들 합성예와 실시예로 한정되는 것은 아니다.

- <45> 합성 예 1] 화학식 4로 표시되는 중합체 합성
- <46> 500ml 플라스크에 메틸노보난메톡시메틸 메타아크릴레이트 60g, 이소보닐 메타아크릴레이트 56g, AIBN 10g, 그리고 디옥산 232g을 넣은 후 질소가스를 이용하여 반응기 내부의 산소를 질소로 치환시켰다. 치환이 끝난 후 반응기 온도를 70°C까지 승온시켜 2시간 동안 교반시켰다. 2시간 후 반응기 내부의 온도를 상온까지 내린 후 과량의 메탄올을 이용하여 중합체를 침전시켰다. 여기서 생성된 침전물을 여과하여 세척한 후 건조하여 다음 화학식 4로 표시되는 중합체를 얻었다.
- <47> 【화학식 4】
-
- <48> 합성 예 2] 화학식 5로 표시되는 중합체 합성
- <49> 500ml 플라스크에 메틸노보난메톡시메틸 메타아크릴레이트 60g, 이소보닐 메타아크릴레이트 45g, 히드록시에틸 메타아크릴레이트 16g, AIBN 11g, 그리고 디옥산 222g을 넣은 후 질소가스를 이용하여 반응기 내부의 산소를 질소로 치환시켰다. 치환이 끝난 후 반응기 온도를 70°C까지 승온시켜 2시간 동안 교반시켰다. 2시간 후 반응기 내부의 온도를 상온까지 내린 후 과량의 메탄올을 이용하여 중합체를 침전시켰다. 여기서 생성된 침전물을 여과하여 세척한 후 건조하여 다음 화학식 5로 표시되는 중합체를 얻었다.

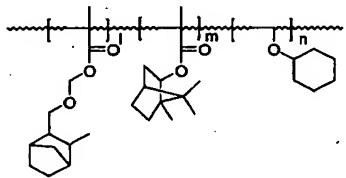
<50> 【화학식 5】



<51> 합성 예 3] 화학식 6으로 표시되는 중합체

<52> 500ml 플라스크에 메틸노보난메톡시메틸 메타아크릴레이트 60g, 이소보닐 메타아크릴레이트 45g, 시클로헥실 비닐 에테르 15g, AIBN 10g, 그리고 디옥산 240g을 넣은 후 질소가스를 이용하여 반응기 내부의 산소를 질소로 치환시켰다. 치환이 끝난 후 반응기 온도를 70°C까지 승온시켜 2시간 동안 교반시켰다. 2시간 후 반응기 내부의 온도를 상온까지 내린 후 과량의 메탄올을 이용하여 중합체를 침전시켰다. 여기서 생성된 침전물을 여과하여 세척한 후 건조하여 다음 화학식 6으로 표시되는 중합체를 얻었다.

<53> 【화학식 6】

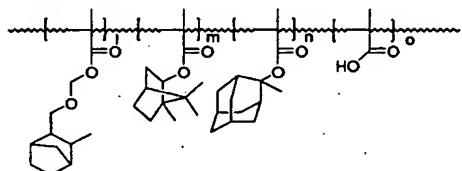


<54> 합성 예 4] 화학식 7로 표시되는 중합체 합성

<55> 500ml 플라스크에 메틸노보난메톡시메틸 메타아크릴레이트 36g, 이소보닐 메타아크릴레이트 45g, 메틸아다만틸 메타아크릴레이트 23g, AIBN 10g, 그리고 디옥산 228g을 넣은 후 질소가스를 이용하여 반응기 내부의 산소를 질소로 치환시켰다. 치환이 끝난 후 반응기 온도를 70도까지 승온시켜 2시간 동안 교반시켰

다. 2시간 후 반응기 내부의 온도를 상온까지 내린 후 과량의 메탄올을 이용하여 중합체를 침전시켰다. 여기서 생성된 침전물을 여과하여 세척한 후 건조하여 다음 화학식 7로 표시되는 중합체를 얻었다.

<56> 【화학식 7】



<57> 실시예 1]

<58> 상기 합성 예 1에서 얻어진 중합체 100 중량부에 산발생제로 4-tert부틸페닐 디페닐су포니움 트리플레이트(triphenylsulfonium triflate) 1.4중량부와 염기성 첨가제로 트리에틸아민을 첨가하고 이를 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트 600 중량부에 용해한 후 $0.2\mu\text{m}$ 막 필터로 여과하여 레지스트를 조제하였다.

<59> 얻어진 레지스트액을 기판상에 회전 도포하여 110°C에서 90초간 가열하여 피막을 형성하였다. 형성된 피막에 ArF 엑시머 레이저 노광 장치를 이용하여 노광시킨 후 130°C에서 90초간 열처리하였다. 기판을 냉각시킨 후 2.38중량% 테트라암모니움 히드록시드 수용액으로 40초간 현상, 세척, 건조하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 형성된 레지스트 패턴의 접착성은 양호하였으며, 해상도는 0.15 μm , 감도는 18mJ/cm^2 이었다

<60> 실시예 21

<61> 중합체로서 합성예 1에서 얻어진 것을 사용하는 것 대신에 상기 합성예 2에서 얻어진 중합체를 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과 해상도는 $0.13\mu\text{m}$ 이고 감도는 $15\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이었다.

<62> 실시예 3]

<63> 중합체로서 합성예 1에서 얻어진 것을 사용하는 것 대신에 상기 합성예 3에서 얻어진 중합체를 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과 해상도는 $0.14\mu\text{m}$ 이고 감도는 $17\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이었다.

<64> 실시예 4]

<65> 중합체로서 합성예 1에서 얻어진 것을 사용하는 것 대신에 상기 합성예 4에서 얻어진 중합체를 사용한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과 해상도는 $0.12\mu\text{m}$ 이고 감도는 $14\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이었다.

【발명의 효과】

<66> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 알록시알킬 아크릴레이트 단량체를 도입하고, 엘리사이클릭 관능기가 포함된 아크릴레이트 단량체를 도입하여 얻어진 신규한 다원중합체를 산발생제 등과 함께 조성하여 이를 레지스트로 사용하여 패터닝하는 경우 패턴 가장자리가 불균일하게 되는 단점을 해결할 수 있으면서 KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저 등의 자외선에 감응하며, 기판에 대한 의존성이 적고 접착성이 우수하며 본 파장 영역에서 투명성이 우

1020010029352

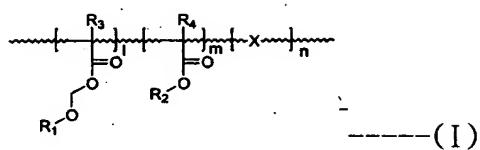
출력 일자: 2001/10/9

수하고 드라이 에칭내성이 우수하며, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 레지스트
패턴을 얻을 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

다음 화학식 1로 표시되는 화학증폭형 레지스트용 중합체.

화학식 1

상기 식에서,

R_1 은 탄소수 1~30인 알킬기이고,

R_2 는 수소원자 또는 탄소수 1~30인 알킬기이며,

R_3 와 R_4 는 서로 독립적인 것으로서 수소원자 또는 메틸기이고,

X는 비닐 에테르 유도체 또는 스티렌 유도체이며,

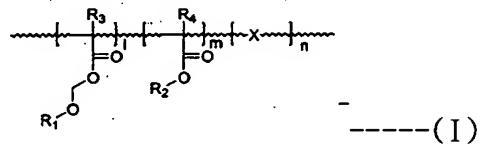
1, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 1은 0.05~0.9이며, m은 0.1~0.7이고, n은 0~0.7이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 반복단위 1로 표시되는 단량체가 전체 단량체에 대해 5% 이상을 차지하는 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트용 중합체.

【청구항 3】

다음 화학식 1로 표시되는 중합체 중 선택된 적어도 1종 이상의 공중합체, 산발생제, 첨가제 및 용제를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

화학식 1

상기 식에서,

R_1 은 탄소수 1~30인 알킬기이고,

R_2 는 수소원자 또는 탄소수 1~30인 알킬기이며,

R_3 와 R_4 는 서로 독립적인 것으로서 수소원자 또는 메틸기이고,

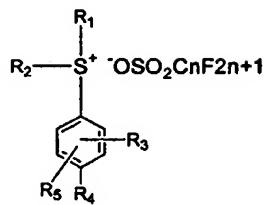
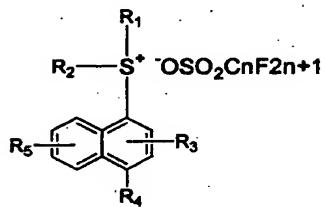
X는 비닐 에테르 유도체 또는 스티렌 유도체이며,

1, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 1은 0.05~0.9이며, m은 0.1~0.7이고, n은 0~0.7이다.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 산발생제는 다음 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

화학식 2

화학식 3

상기 식들에서, R₁과 R₂는 각각 독립적인 것으로서 알킬기, 아릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기, 또는 아릴기이고,

R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적인 것으로서 수소원자, 알킬기, 할로겐기, 알콕시기, 아릴기, 사이오펜옥시기(thiophenoxy), 사이오알콕시기(thioalkoxy), 또는 알콕시카르보닐메톡시기(alkoxycarbonylmethoxy)이며,

n은 1~8의 정수이다.

【청구항 5】

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 산발생제는 레지스트 조성물의 전체 고체 성분 100중량부에 대해 0.3중량부에서 10중량부로 포함되는 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

【청구항 6】

제 3 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 레지스트 전체 조성물에 대해 3% 이상으로 포함되는 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

【청구항 7】

제 3 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 반복 단위 1로 표시되는 단량체가 전체 단량체에 대해 5% 이상 되도록 포함된 중합체인 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

【청구항 8】

제 3 항의 조성물을 자외선 조사, X선 조사 및 전자선 조사 중에서 선택된 것으로 조사하여 패터닝하는 방법.